

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Dr. Fritz Gestermann

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: Not Yet Assigned

For: ELECTROCHEMICAL CELL

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Germany	10234806.5	July 31, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 22-0185, under Order No. 22133-00005-US from which the undersigned is authorized to draw.

Dated:

Respectfully submitted,

By Susan E. Shaw McBee

Susan E. Shaw McBee

Registration No.: 39,294
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP
1990 M Street, N.W., Suite 800
Washington, DC 20036-3425

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 34 806.5

Anmeldetag: 31. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Elektrochemische Zelle

IPC: C 25 B 11/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Hoß

Elektrochemische Zelle

5 Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle, welche insbesondere zur Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff nach dem Membranverfahren mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode verwendet wird.

10 Wässrige Lösungen von Chlorwasserstoff, nachfolgend auch als Salzsäure bezeichnet, fallen als Nebenprodukt bei vielen chemischen Prozessen an. Dazu gehören insbesondere Prozesse, bei denen organische Kohlenwasserstoffverbindungen mit Hilfe von Chlor oxidiert werden. Viele dieser organischen Chlorverbindungen sind wichtige Zwischenprodukte für die großtechnische Chemie, beispielsweise in der Kunststoffproduktion. Die Wiedergewinnung von Chlor aus diesen Salzsäuren ist von wirtschaftlichem Interesse, da das Chlor beispielsweise für weitere Chlorationen eingesetzt werden kann. Chlor aus Salzsäuren kann beispielsweise elektrolytisch wiedergewonnen werden.

20 Ein Verfahren zur Elektrolyse von Salzsäure ist beispielsweise aus US-A-5 770 035 bekannt. Ein Anodenraum mit einer geeigneten Anode, bestehend z.B. aus einem Substrat aus einer Titan-Palladium-Legierung, welches mit einem Mischoxid aus Ruthenium, Iridium und Titan beschichtet ist, wird mit der wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff gefüllt. Das an der Anode gebildete Chlor entweicht aus dem Anodenraum und wird einer geeigneten Aufbereitung zugeführt. Der Anodenraum ist von einem Kathodenraum durch eine handelsübliche Kationenaustauschermembran getrennt. Auf der Kathodenseite liegt eine Gasdiffusionselektrode auf der Kationenaustauschermembran auf. Die Gasdiffusionselektrode liegt wiederum auf einem Stromverteiler auf. Bei Gasdiffusionselektroden handelt es sich beispielsweise um Sauerstoffverzehrkathoden (SVK). Im Falle einer SVK als Gasdiffusionselektrode wird in den Kathodenraum üblicherweise ein sauerstoffhaltiges Gas oder reiner Sauerstoff eingeleitet, der an der SVK umgesetzt wird.

Die elektrochemische Gasbildung an Elektroden beeinflussen den Elektrolyseprozess negativ. Neben hydrostatischen und hydrodynamischen Effekten sorgen die Gasblasen für einen erhöhten Ohmschen Widerstand im Elektrolyten. Um diesen Einflüssen der Gasblasen zu begegnen, wird in der DE 3 401 637 ein
5 Elektrolyseverfahren in einer elektrochemischen Zelle mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum vorgeschlagen, bei dem eine oder beide Elektroden durchbrochen sind und ein Elektrolyt so von oben nach unten durch eine oder beide Halbzellen fließt, dass die Elektroden benetzt werden. Dadurch strömt der Elektrolyt dem elektrochemisch gebildeten und nach oben aufsteigenden Gas entgegen. Die entstandenen Gasblasen zerplatzen schließlich an der Phasengrenze zwischen dem herabfallenden Elektrolytfilm und dem angrenzenden Gasraum.
10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine elektrochemische Zelle für das Membranelektrolyseverfahren zur Verfügung zu stellen, welche als Anode
15 eine Metallelektrode mit einer möglichst großen elektrochemisch aktiven Oberfläche aufweist sowie Öffnungen, die es erlauben, das gebildete Gas von der der Kathode als Gegenelektrode zugewandten Seite in den hinter der Metallelektrode liegenden Raum der Halbzelle zu leiten. Insbesondere soll die elektrochemische Zelle zur Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff eingesetzt werden, wobei als Kathode eine Gasdiffusionselektrode eingesetzt wird. Der Anodenraum wird dabei von der Salzsäure vollständig angefüllt, wobei diese von unten nach oben durch den Anodenraum strömt.
20

Die Lösung der Aufgabe besteht darin, die Öffnungen der Metallelektrode mit Leitstrukturen zu versehen, welche das gebildete Gas in den Raum hinter die Metallelektrode ableiten. Gleichzeitig ist die Metallelektrode gewinkelt und/oder gekrümmmt, wodurch ihre elektrochemisch aktive Fläche vergrößert wird.
25

Gegenstand der Erfindung ist demnach eine elektrochemische Zelle für das
30 Membranelektrolyseverfahren, umfassend wenigstens einen Anodenraum mit einer Metallelektrode als Anode, einen Kathodenraum mit einer Gasdiffusionselektrode als

Kathode und einer zwischen Anodenraum und Kathodenraum angeordneten Ionenaustauschermembran, wobei die Metallelektrode in einen Elektrolyt eintaucht und Öffnungen für den Durchlass des im Betrieb gebildeten Gases aufweist und gegebenenfalls gewinkelt und/oder gekrümmmt ist. Die Öffnungen weisen dabei 5 Leitstrukturen auf, welche das gebildete Gas auf die der Kathode abgewandten Seite der Metallelektrode ableiten.

Die Öffnungen der Elektrode können nicht nur Schlitze oder Löcher sein, sondern 10 auch durch die Maschen eines Streckmetalls gebildet werden. Um das Gas gezielt in den Raum hinter der Metallelektrode, welcher hier auch als Rückraum bezeichnet wird, abzuleiten, sind die Leitstrukturen an den Öffnungen in Richtung der Ionenaustauschermembran geneigt. Damit wird das Gas, welches verstärkt an der zu 15 der Ionenaustauschermembran weisenden Oberfläche der Metallelektrode gebildet wird, von der Oberfläche weggeleitet und beim Aufsteigen aus dem engen Spalt zwischen Metallelektrode und Ionenaustauschermembran herausgeführt. Dies verhindert, dass sich das Gas in dem engen Zwischenraum ansammelt und zu einem erhöhten Widerstand in dem Elektrolyten führt.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle weisen die Öffnungen der Metallelektrode eine Gesamtquerschnittsfläche auf, welche im Bereich von 20 % bis 70 % der Fläche beträgt, welche durch die Höhe und Breite der Metallelektrode gebildet wird. Bei der senkrechten Anordnung der Metallelektrode in der elektrochemischen Zelle ist als Höhe der Metallelektrode die 25 Länge der im Wesentlichen senkrecht angeordneten Seite der Elektrode und als Breite die Länge der im Wesentlichen parallel zur Gegenelektrode und waagerecht angeordneten Seite der Elektrode anzusehen.

30 Besteht die Elektrode im Wesentlichen aus einem Metallblech, so ist die Elektrode vorzugsweise nicht eben, sondern gekrümmt und/oder gewellt. Für eine solche Elektrodenstruktur wird bevorzugt ein wellenförmiger, zickzackförmiger oder rechteckförmiger Querschnitt gewählt. Auf diese Weise vergrößert sich die

elektrochemisch aktive Oberfläche der Metallelektrode. Eine solche Elektrodenstruktur ist insbesondere für die Elektrolyse wässriger Lösungen von Chlorwasserstoff (Salzsäure) von Bedeutung, da hier aufgrund der höheren Leitfähigkeit der Salzsäure auch noch bei größerer Distanz zwischen Elektrode und Gegen-
5 elektrode eine elektrochemische Reaktion zu beobachten ist. Die elektrochemisch aktive Oberfläche der Metallelektrode wird insbesondere durch die in Richtung der Gegenelektrode, hier der Kathode, weisende Oberfläche der Metallelektrode gebildet. Darüber hinaus ist die elektrochemische Reaktion aber auch an Oberflächen zu beobachten, welche nicht der Gegenelektrode zugewandt sind. Dies betrifft beispiels-
10 weise Oberflächen, die unter einem rechten Winkel zu der Gegenelektrode stehen, wie z.B. Kanten, oder Oberflächen, die der Gegenelektrode abgewandt sind, wie z.B. die Rückseite der Metallelektrode. Als elektrochemisch aktive Oberfläche wird also der Anteil der Gesamtoberfläche der Metallelektrode verstanden, an dem eine elektrochemische Reaktion stattfindet. Bevorzugt beträgt das Verhältnis von
15 elektrochemisch aktiver Fläche zu der Fläche, welche durch die Höhe und Breite der Metallelektrode gebildet wird, mindestens 1,2.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Elektrolysezelle weist die Metallelektrode eine Tiefe von mindestens 1 mm auf. Dabei wird als Tiefe die Seitenlänge der Metallelektrode angesehen, welche im Wesentlichen senkrecht zur Gegenelektrode und waagerecht angeordnet ist. Bei einem wellenförmigen Querschnitt der Metallelektrode entspricht die Tiefe der zweifachen Amplitude der Welle. Oder anders ausgedrückt: Die Tiefe entspricht der Differenz zwischen minimalem und maximalem Abstand gebildet durch eine der Kanten der Elektrode und der Ionenaustauschermembran. Entsprechendes gilt für die Tiefe bei einem zickzackförmigen Querschnitt der Elektrode.
25

Auch Streckmetalle besitzen bei geeigneter Maschengröße, Stegdicke und -breite die gewünschten Eigenschaften der Elektrodenstruktur, nämlich eine große elektro-
30 chemisch aktive Oberfläche, die in die Tiefe reicht, sowie Öffnungen für die Ableitung des Gases. Die Maschen erlauben die Ableitung des Gases auf die

Rückseite der Metallelektrode, wobei die Stege die Funktion der Leitstruktur übernehmen, sofern das Streckmetall so angeordnet ist, dass die Stege in Richtung der Gegenelektrode geneigt sind. Auch eine Kombination von zwei oder mehreren gleichen oder verschiedenen Streckmetallen ist möglich, wenn mindestens eines der 5 Streckmetalle auf die beschriebene Weise in die elektrochemische Zelle als Metallelektrode, insbesondere als Anode, eingebaut ist. Bevorzugt basiert die Metallelektrode auf zwei aneinander liegenden Streckmetallen, wobei das zur Gegenelektrode weisende Streckmetall feiner strukturiert ist als das von der Gegen- elektrode abweisende Streckmetall, das feiner strukturierte Streckmetall außerdem flachgewalzt ist und die Stege des größer strukturierten Streckmetalls als Leit- strukturen dienen, dadurch dass das Streckmetall so angeordnet ist, dass die Maschenstege in Richtung der Gegenelektrode geneigt sind.

10 Die erfindungsgemäße Zelle wird insbesondere zur Elektrolyse wässriger Lösungen von Chlorwasserstoff eingesetzt. Die Anodenhalbzelle besitzt einen Einlass und einen Auslass für den Elektrolyt, welcher von unten nach oben durch die Halbzelle strömt und diese vollständig anfüllt. Der Auslass für den Elektrolyt dient gleichzeitig als Auslass für das gebildete Gas. Eine geeignete Anode ist z.B. eine edelmetall- beschichtete oder edelmetalldotierte Titanelektrode. Dazu gehört auch eine Elektrode aus Titan oder aus einer Titan-Legierung, insbesondere einer Titan-Palladium- Legierung, die mit einer säurefesten, Chlor entwickelnden Beschichtung, bei- spielsweise auf Basis eines Ruthenium-Titan-Mischoxids, eines Iridiumoxids oder auf Basis von Platin, versehen. Die Anodenhalbzelle ist von der Kathodenhalbzelle durch eine Ionenaustauschermembran getrennt. Dabei befindet sich zwischen der 15 Anode und der Ionenaustauschermembran ein Spalt. Als Kathode dient insbesondere eine Gasdiffusionselektrode, die als Sauerstoffverzehrkathode fungiert. Die Gasdiffusionselektrode liegt einerseits an der Ionenaustauschermembran, andererseits an einem Stromkollektor an. Wird die Gasdiffusionselektrode als Sauer- stoffverzehrkathode eingesetzt, kann der Kathodenraum vom Sauerstoff bzw. dem 20 sauerstoffhaltigen Gas durchströmt werden. Es ist ebenfalls denkbar, den Sauerstoff innerhalb des Kathodenraumes durch Einbauten in seiner Strömungsrichtung zu

beeinflussen. Der Sauerstoff kann über einen Einlass von unten eingeleitet und über einen Auslass oben wieder abgeführt werden. Es ist jedoch ebenso möglich, dass der Sauerstoff von oben nach unten strömt oder dass eine seitliche Strömung im Kathodenraum von z.B. unten links nach oben rechts erfolgt. Bezuglich der 5 ablaufenden Reaktion sollte überstöchiometrisch Sauerstoff angeboten werden.

10 Vorzugsweise werden Gasdiffusionselektroden eingesetzt, die einen Katalysator der Platingruppe, vorzugsweise Platin oder Rhodium enthalten. Beispielhaft seien Gasdiffusionselektroden der Firma E-TEK (USA) genannt, die 30 Gew.-% Platin auf Aktivkohle mit einer Edelmetallbeschichtung der Elektrode von $1,2 \text{ mg Pt/cm}^2$ 15 aufweisen.

20 Als Ionenaustauschermembran eignen sich beispielsweise solche aus Perfluorethylen, die als aktive Zentren Sulfonsäuregruppen enthalten. Beispielsweise können handelsübliche Membranen der Firma DuPont eingesetzt werden, etwa die Membran Nafion® 324. Es sind sowohl Einschichten-Membranen, die beidseitig Sulfonsäuregruppen mit gleichen Äquivalentgewichten haben, als auch Membranen, die auf beiden Seiten Sulfonsäuregruppen mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten haben, geeignet. Ebenfalls sind Membranen mit Carboxylgruppen auf der Kathoden- 25 Seite denkbar.

Der kathodenseitige Stromverteiler kann beispielsweise aus Titan-Streckmetall oder edelmetallbeschichtetem Titan bestehen, wobei auch alternative beständige Werkstoffe eingesetzt werden können.

25 Nachfolgend wird die Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 ein Schema einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Elektrodenstruktur in perspektivischer Darstellung

5

Fig. 2 ein Schema einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Elektrodenstruktur in perspektivischer Darstellung

10

Fig. 3 ein Schema einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Elektrodenstruktur in perspektivischer Darstellung

15

Fig. 4 ein Schema einer vierten bevorzugten Ausführungsform der Elektrodenstruktur in perspektivischer Darstellung

20

Fig. 5 ein Schema einer fünften bevorzugten Ausführungsform der Elektrodenstruktur in perspektivischer Darstellung

25

In den nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen wird die Fläche der Metallelektrode, welche der Ionenaustauschermembran und damit der Gegenelektrode zugewandt ist, als Vorderseite bezeichnet und entsprechend die der Ionenaustauschermembran abgewandte Fläche als Rückseite. In der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle liegt die Elektrode nicht auf der Ionenaustauschermembran auf, sondern zwischen Anode und Ionenaustauschermembran befindet sich ein mit Elektrolyt gefüllter Spalt wobei der Spalt nicht vom übrigen Raum der Halbzelle getrennt ist. Der Spalt beträgt in der Regel 1 bis 3 mm. Er entsteht dadurch, dass der Anodenraum auf einem höheren Druck gehalten wird als der Kathodenraum. Damit wird die Ionenaustauschermembran auf die Gasdiffusionselektrode und diese wiederum auf den Stromkollektor gedrückt. Der Elektrolyt strömt frei von unten nach

30

oben durch die gesamte Halbzelle. Der Raum der Halbzelle, welcher an die Rückseite der Elektrode angrenzt, wird nachfolgend auch als Rückraum bezeichnet.

5 In der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform besteht die Elektrode aus senkrecht angeordneten Metall-Lamellen 10, welche in einem im Wesentlichen rechten Winkel zur Ionenaustauschermembran stehen. Als Leitstrukturen befinden sich jeweils zwischen zwei benachbarten Lamellen in Richtung der Ionenaustauschermembran geneigte Leitbleche 12, mit deren Hilfe das aufsteigende Gas von der Vorderseite, d.h. der Ionenaustauschermembran zugewandten Seite, der Elektrode nach hinten in den Rückraum der elektrochemischen Halbzelle durch die Öffnungen 14 geleitet wird. Die Kontaktierung der Lamellen erfolgt über Stromzuführungen 16. Die Tiefe der Lamellen liegt im Bereich von 1 bis 40 mm und der Abstand zwischen zwei benachbarten Lamellen im Bereich von 1 bis 10 mm.

10 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (hier nicht dargestellt), welche dem Prinzip nach der in Figur 1 dargestellten ähnlich ist, stehen die senkrecht angeordneten Lamellen in einem Winkel zu der Ionenaustauschermembran, der von 50 bis 90° beträgt.

20 25 In der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform entspricht die Struktur der Elektrode 20 und der Leitbleche im Wesentlichen der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform (gleiche oder ähnliche Bauteile sind daher mit den gleichen Bezugszeichen belegt). Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Lamellen 20 an ihren der Ionenaustauschermembran abgewandten Kanten mit einem Blech 28 verbunden sind, welches unterhalb der Leitbleche 22 Öffnungen 24 zur Ableitung des Gases aufweist. Das an den Lamellen rückwärtig angebrachte Blech 28 steht also im Wesentlichen parallel zu der Ionenaustauschermembran.

30 In der in Fig. 3 dargestellten Ausführungsform basiert die Metallelektrode 30 auf einem wellenförmigen Querschnitt. Dabei befinden sich die Öffnungen 34 im Bereich der der Ionenaustauschermembran abgewandten Wellenberge. Die Leit-

strukturen 32 bestehen aus Blechen, welche im Wesentlichen die Form einer Halbwelle besitzen und in Richtung der Ionenaustauschermembran geneigt oberhalb der Öffnungen 34 angebracht sind. Eine solche Elektrodenstruktur kann auf einfache Weise beispielsweise dadurch gefertigt werden, dass im Bereich der Wellenberge von 5 der Rückseite der Elektrode 30 im Wesentlichen dreieckförmige Öffnungen 34 ge- stanzt werden. Dabei werden die dreiecksförmigen Öffnungen nicht vollständig ausgestanzt, sondern die ausgestanztten Teile bleiben jeweils im Bereich der oberen Dreiecksspitze mit der Elektrode verbunden, so dass die ausgestanztten Teile als Leitstrukturen 32 in Richtung der Ionenaustauschermembran gebogen und unter einem Neigungswinkel von 10 bis 60° angeordnet werden können. Die Leitstrukturen 10 32 können gegebenenfalls an ihren seitlichen Kanten mit der Elektrode 30 verschweißt werden. Bevorzugt werden jedoch Öffnungen 34 von der Rückseite der Elektrode 30 her in einer Form gestanzt, die der Form der Wellenberge entsprechen, da so die zur Vorderseite der Elektrode 30 gebogene und in Richtung der Gegen- 15 elektrode geneigte Leitstrukturen 32 mit der Elektrode abschließen. Ein zusätzliches Verbinden der Leitstrukturen 32 mit der Elektrode 30 kann daher entfallen. Bei einer derartigen Fertigungsweise bestimmt die Fläche der ausgestanztten Öffnungen 34 im Wesentlichen die Fläche der Leitstrukturen 32. Die als Leitstrukturen fungierenden 20 ausgestanztten Metallteile der Elektrode können auch verkleinert werden, so dass sie weniger weit in den Raum zwischen Elektrode und Ionenaustauschermembran hineinragen. Vorzugsweise wird die Größe der Öffnungen 34 so gewählt, dass die Fläche der Leitstrukturen 32 gerade der Fläche eines Wellenberges entspricht. Die Tiefe der Elektrode, womit hier der Abstand von Wellenberg zu Wellental, also die 25 doppelte Amplitude einer Welle, verstanden wird, beträgt von 2 bis 40 mm. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Wellenbergen oder Wellentälern, was der Wellenlänge entspräche, beträgt von 3 bis 30 mm. Die Strömung des Gases erfolgt in dieser Ausführungsform im Wesentlichen der mit den Pfeilen 39 markierten Richtung.

30 In einer weiteren Ausführungsform (hier nicht dargestellt) handelt es sich prinzipiell um eine ähnlich der in Fig. 3 dargestellten Struktur der Elektrode, wobei die

Elektrode aber auf einem zickzackförmigen Querschnitt basiert. Analog zu der oben beschriebenen Fertigungsweise kann diese Elektrodenstruktur durch Ausstanzen einer dreiecksförmigen Öffnung von hinten im Bereich der der Ionenaustauschermembran abgewandten Spitzen hergestellt werden.

5

Die in Fig. 4 dargestellte Ausführungsform unterscheidet sich von der in Fig. 3 dargestellten wiederum nur durch den Querschnitt, auf dem die Elektrodenstruktur 40 basiert. Hier handelt es sich um einen rechteckförmigen Querschnitt, wobei sich die Öffnungen 44 (Fig. 4a) an den der Ionenaustauschermembran abgewandten Längsseiten befinden. Diese sind im Wesentlichen parallel zu der Ionenaustauschermembran angeordnet. Die Leitstrukturen 42 leiten das Gas in den Rückraum der Halbzelle entsprechend der mit dem Pfeil 49 (Fig. 4a) markierten Richtung ab.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (Fig. 5) sind die Öffnungen 54 bei einem ebenfalls rechteckförmigen Querschnitt der Elektrodenstruktur 50 nicht an den hinteren Längsseiten angeordnet, sondern an einer der Querseiten, d.h. an einer der zur Ionenaustauschermembran senkrecht stehenden Seiten der Elektrode. Entsprechend sind die Leitstrukturen 52 in dieser Ausführungsform nicht in Richtung der Ionenaustauschermembran geneigt, sondern in Richtung der gegenüberliegenden Querseite der Elektrode. Die Strömung des Gases von der Vorderseite auf die Rückseite der Elektrode ist mit den Pfeilen 59 markiert.

20

Eine Elektrodenstruktur mit großer elektrochemisch aktiver Oberfläche und Öffnungen mit Leitstrukturen für die Ableitung des Gases in den Rückraum der Halbzelle bieten auch Streckmetalle. So besteht eine weitere bevorzugte Ausführungsform aus zwei verschiedenen, aneinander liegenden Streckmetallen, wobei besonders bevorzugt das zur Ionenaustauschermembran gewandte Streckmetall feiner strukturiert ist als das der Ionenaustauschermembran abgewandte Streckmetall. Ein feiner strukturiertes Streckmetall ist gegenüber einem größer strukturierten Streckmetall durch eine geringere Maschenbreite und Maschenweite sowie eine geringere Stegbreite und Stegdicke gekennzeichnet. Vorzugsweise ist außerdem

25

30

das feiner strukturierte Streckmetall flachgewalzt und das gröber strukturierte Streckmetall nicht beliebig angeordnet, sondern so, dass die Maschenstege die Funktion von Leitstrukturen übernehmen. Die Maschen sind dabei bevorzugt rautenförmig oder quadratisch. und die Stege des gröberen, der Ionenaustauschermembran abgewandten Streckmetalls in Richtung der Ionenaustauschermembran geneigt. Die Gesamtfläche der Öffnungen beträgt sowohl beim feiner strukturierten als auch beim gröber strukturierten Streckmetall im Bereich von 20 bis 70 % der Fläche, welche durch die äußenen Abmessungen, d.h. die Kantenlängen, der Streckmetalle gegeben ist. Zur Kennzeichnung der Streckmetalle werden folgende Parameter verwendet: Die Stegdicke entspricht der Dicke des zur Herstellung des Streckmetall verwendeten Metallblechs. Die Stegbreite resultiert aus dem Abstand zweier zueinander paralleler, aber versetzter Schnitte. Die Maschenweite kennzeichnet die Länge des Schnittes, die Maschenbreite der durch streckende Verformung entstandene maximale Abstand zwischen zwei benachbarten Stegen.

15

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine geringere Betriebsspannung zu beobachten ist als in Elektrolysezellen mit herkömmlichen Elektrodenstrukturen, was in den nachfolgend beschriebenen Beispielen deutlich wird.

20

Beispiele

Die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff (Salzsäure) wurde mit einer Gasdiffusionselektrode als Sauerstoffverzehrkathode durchgeführt. Die Konzentration der Salzsäure betrug 13 Gew.-% und ihre Temperatur beim Eintritt in die Anodenhalbzelle wurde so eingestellt, dass die Temperatur im Ablauf 60°C betrug. Der Umpumpvolumenstrom der Salzsäure wurde so eingestellt, dass die Geschwindigkeit der Salzsäure in der Anodenhalbzelle 0,3 cm/s betrug. Der Werkstoff der Anoden bestand aus einer Titan-Palladium-Legierung, welche mit einer Rutetium-Titan-Mischoxidschicht (DAS®-Beschichtung) aktiviert war. Zwischen Anoden- und Kathodenraum wurde eine Kationenaustauschermembran der Firma DuPont, Typ Nafion® 324 eingesetzt. Als Kathode wurde eine Gasdiffusionselektrode der Firma E-TEK (USA) verwendet, welche auf Kohlenstoff basierte und mit Rhodiumsulfid aktiviert war. Die Gasdiffusionselektrode war auf dem Stromkollektor befestigt, wobei dieser aus einem aktivierten Titan-Palladium-Streckmetall bestand. Die Breite der Elektrode betrug 730 mm, die Höhe betrug 1200 mm. Der minimale Abstand der Anode zur Kationenaustauschermembran betrug 3,5 mm.

20 **Beispiel 1**

Als Anode wurde eine Kombination aus zwei aneinanderliegenden Titan-Streckmetallen eingesetzt, wobei ein feiner strukturiertes Streckmetall auf einem gröber strukturierten Streckmetall aufgebracht war. Das feiner strukturierte Streckmetall besaß eine Maschenweite von 4,2 mm und eine Maschenbreite von 3,1 mm sowie eine Stegbreite von 0,6 mm und eine Stegdicke von 0,4 mm. Entsprechend betrug die Gesamtfläche der Öffnungen 53 % der Fläche des Streckmetalls. Dieses Streckmetall war auf eine Dicke von 0,5 mm flachgewalzt. Das gröber strukturierte der beiden Streckmetalle wies eine Maschenweite von 13,2 mm, eine Maschenbreite von 6,3 mm, eine Stegbreite von 2,4 mm und eine Stegdicke von 3,5 mm auf. Damit betrug die Gesamtfläche der Öffnungen 24 % der Fläche des Streckmetalls. Der

Einbau der Anode erfolgte derart, dass das flachgewalzte, feinere Streckmetall der Kationenaustauschermembran zugewandt war.

Die Spannung betrug 1,59 V bei einer Stromdichte von 5 kA/m²

5

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die Anode bestand aus einem einzelnen grob strukturierten Streckmetall mit einer Maschenweite von 6,2 mm, einer Maschenbreite von 3,6 mm sowie einer Stegbreite von 1,1 mm und einer Stegdicke von 1 mm. Die Gesamtfläche der Öffnungen betrug entsprechend 24 % der Gesamtfläche der Anode.

Die Spannung betrug 1,67 V bei einer Stromdichte von 5 kA/m² und war damit größer als bei der Elektrolyse einer Salzsäurelösung unter vergleichbaren Bedingungen, jedoch mit der speziellen Kombination aus einem feiner strukturierten, flach gewalzten Streckmetall, das der Kathode zugewandt war, und einem dahinter liegenden größer strukturierten Streckmetalls.

10

15

Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle für das Membranelektrolyseverfahren, umfassend wenigstens einen Anodenraum mit einer Metallelektrode (10;20;30;40;50) als Anode, einen Kathodenraum mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode und einer zwischen Anodenraum und Kathodenraum angeordneten Ionenaustauschermembran, wobei die Metallelektrode (10;20;30;40;50) in einen Elektrolyt eintaucht und Öffnungen (14;24;34;44;54) für den Durchlass des im Betrieb gebildeten Gases aufweist und gegebenenfalls gewinkelt und/oder gekrümmt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Öffnungen (14;24;34;44;54) Leitstrukturen (12;22;32;42;52) aufweisen, welche das gebildete Gas auf die der Kathode abgewandten Seite der Metallelektrode ableiten.
10
2. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtquerschnittsfläche der Öffnungen (14;24;34;44;54) im Bereich von 20 % bis 70 % der Fläche beträgt, welche durch die Höhe und Breite der Metallelektrode gebildet wird.
15
3. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 1-2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallelektrode einen wellenförmigen, zickzackförmigen oder rechteckförmigen Querschnitt hat.
20
4. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallelektrode eine Tiefe von mindestens 1 mm aufweist.
25
5. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallelektrode auf zwei aneinander liegenden Streckmetallen basiert, wobei das zur Kathode weisende Streckmetall feiner strukturiert ist als das von der Kathode abweisende Streckmetall, das feiner strukturierte Streckmetall flachgewalzt ist und das größer strukturiert Streckmetall
30

so angeordnet ist, dass die Maschenstege in Richtung der Kathode geneigt sind und als Leitstrukturen dienen.

Elektrochemische Zelle

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle für das Membranelektrolyseverfahren, umfassend wenigstens einen Anodenraum mit einer Metallelektrode als Anode, einen Kathodenraum mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode und einer zwischen Anodenraum und Kathodenraum angeordneten Ionenaustauschermembran. Die Metallelektrode als Anode taucht in einen Elektrolyt ein und weist Öffnungen für den Durchlass des im Betrieb gebildeten Gases auf und ist gegebenenfalls gewinkelt und/oder gekrümmmt, wobei die Öffnungen Leitstrukturen besitzen, welche das gebildete Gas auf die der Kathode abgewandten Seite der Metallelektrode ableiten.

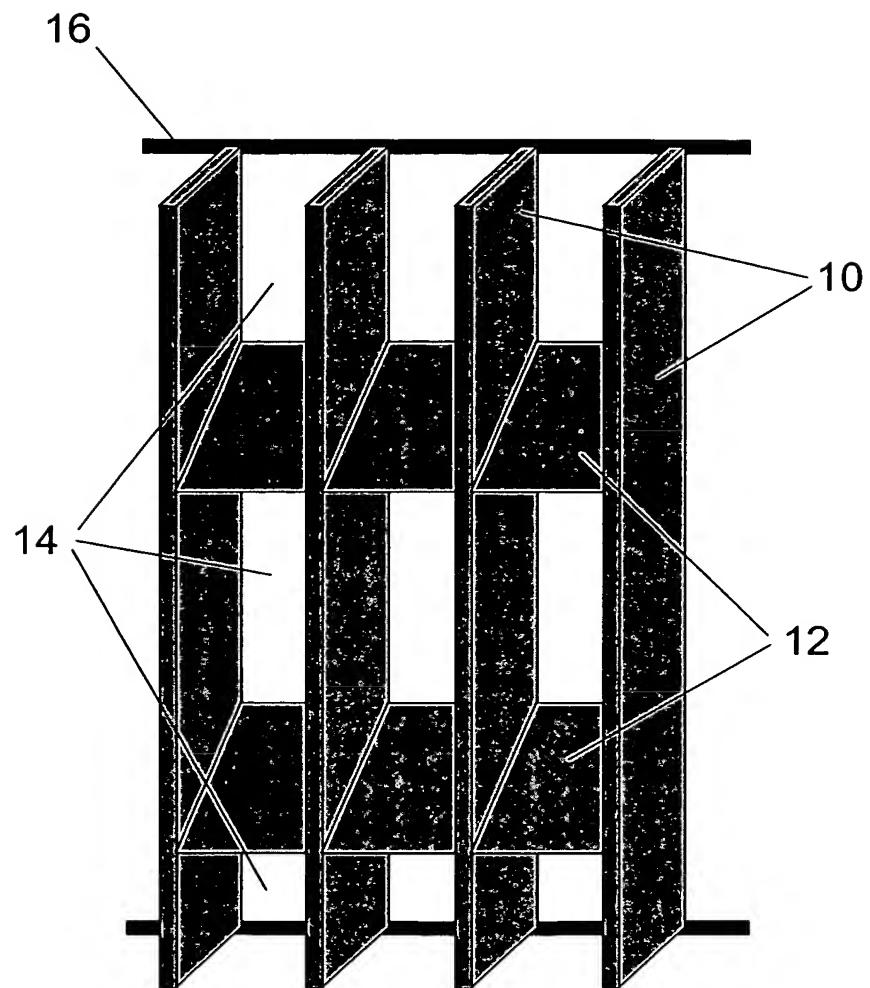


Fig. 1

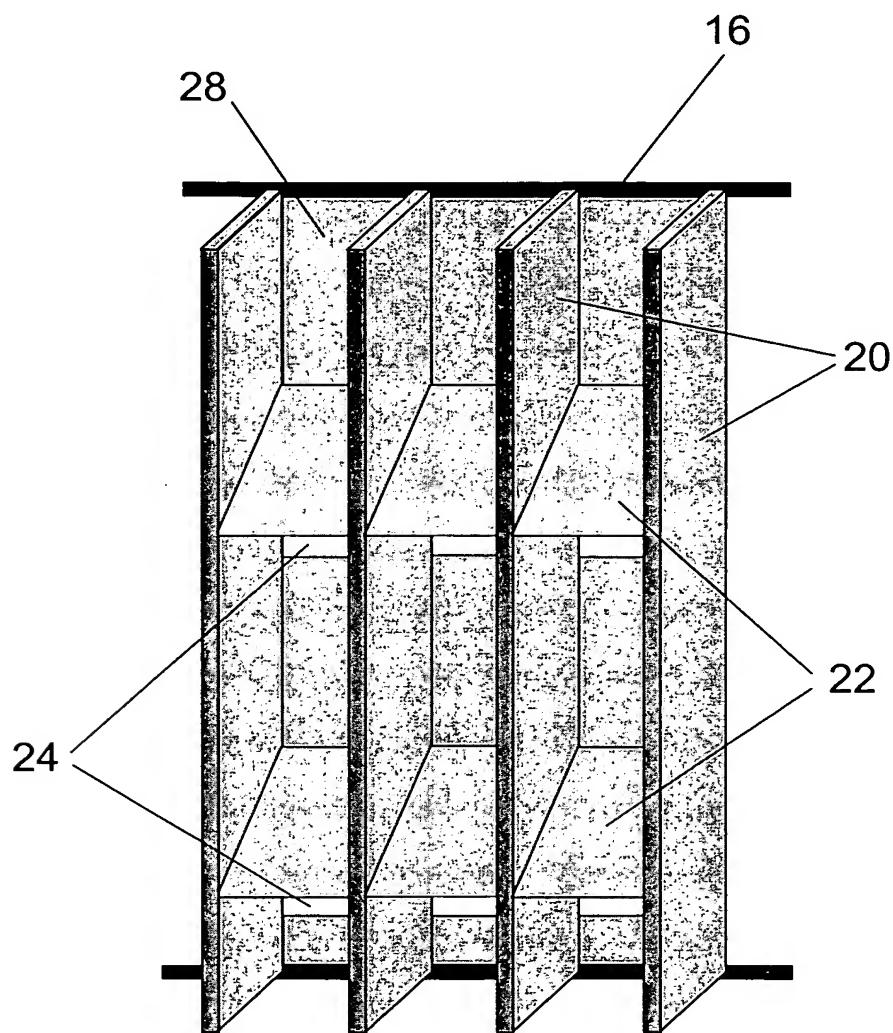


Fig. 2

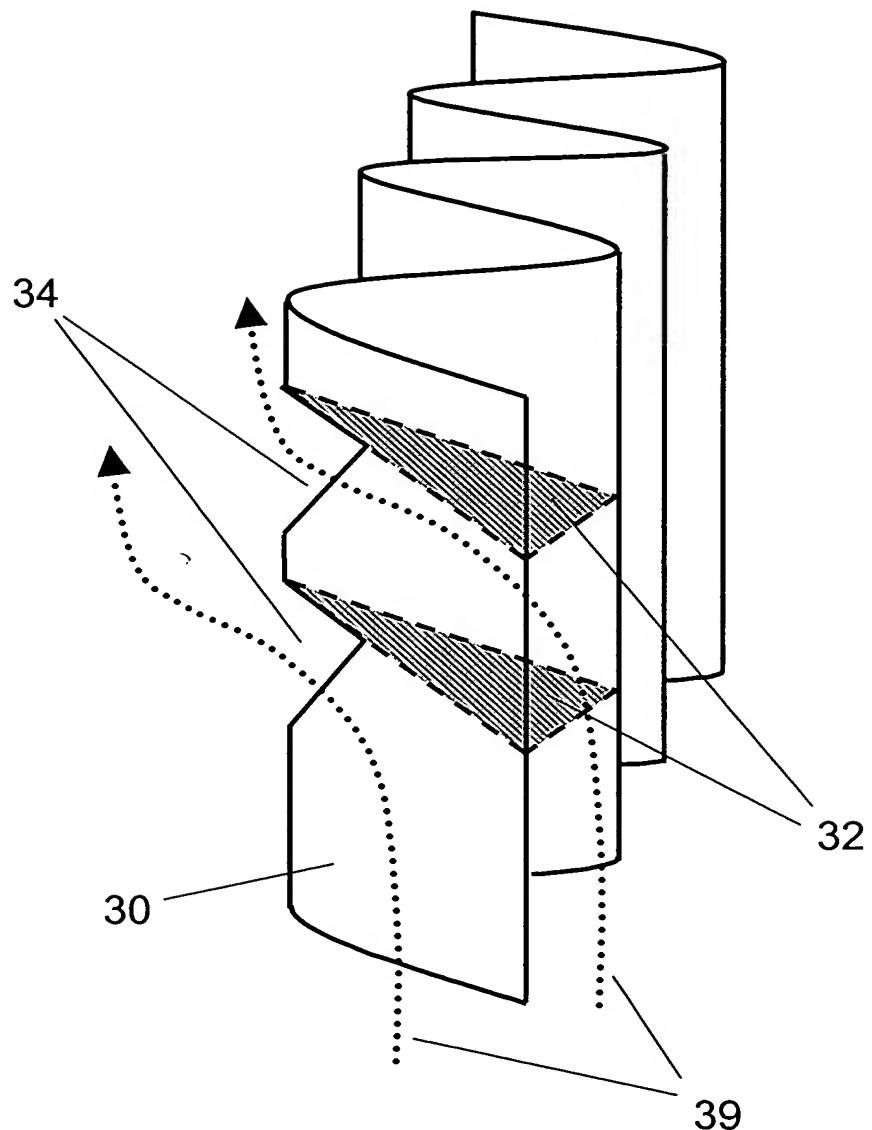


Fig. 3

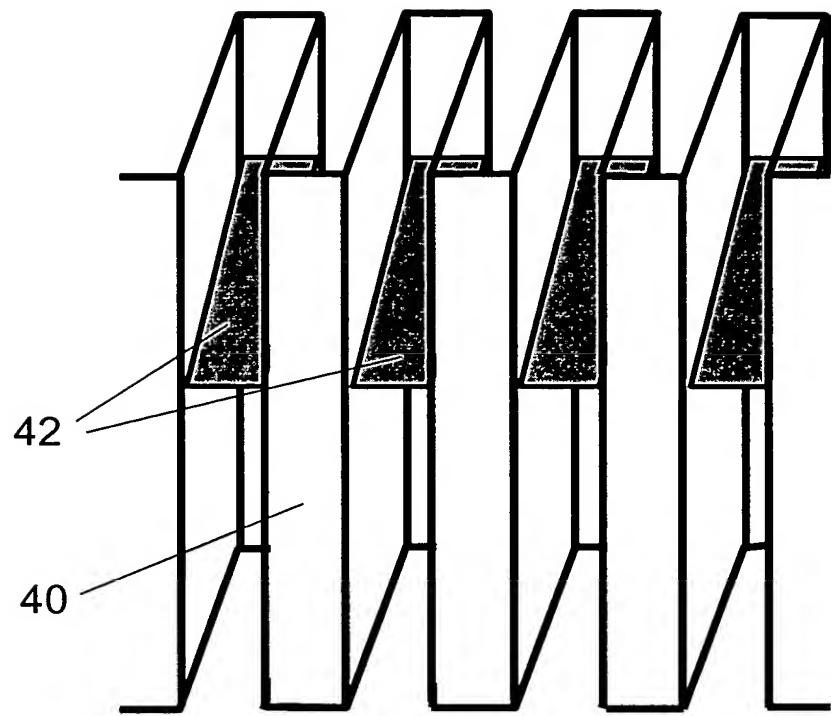


Fig. 4

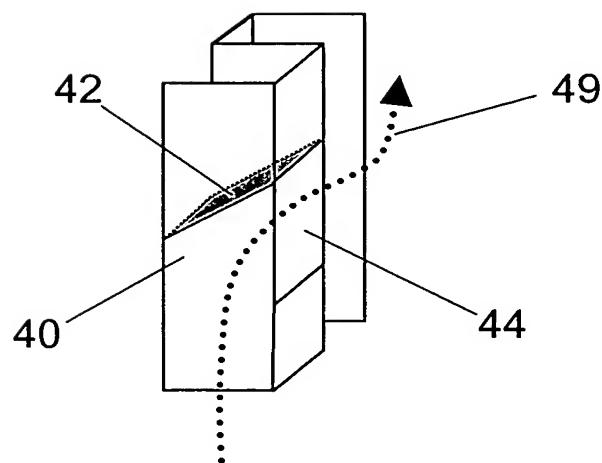


Fig. 4a

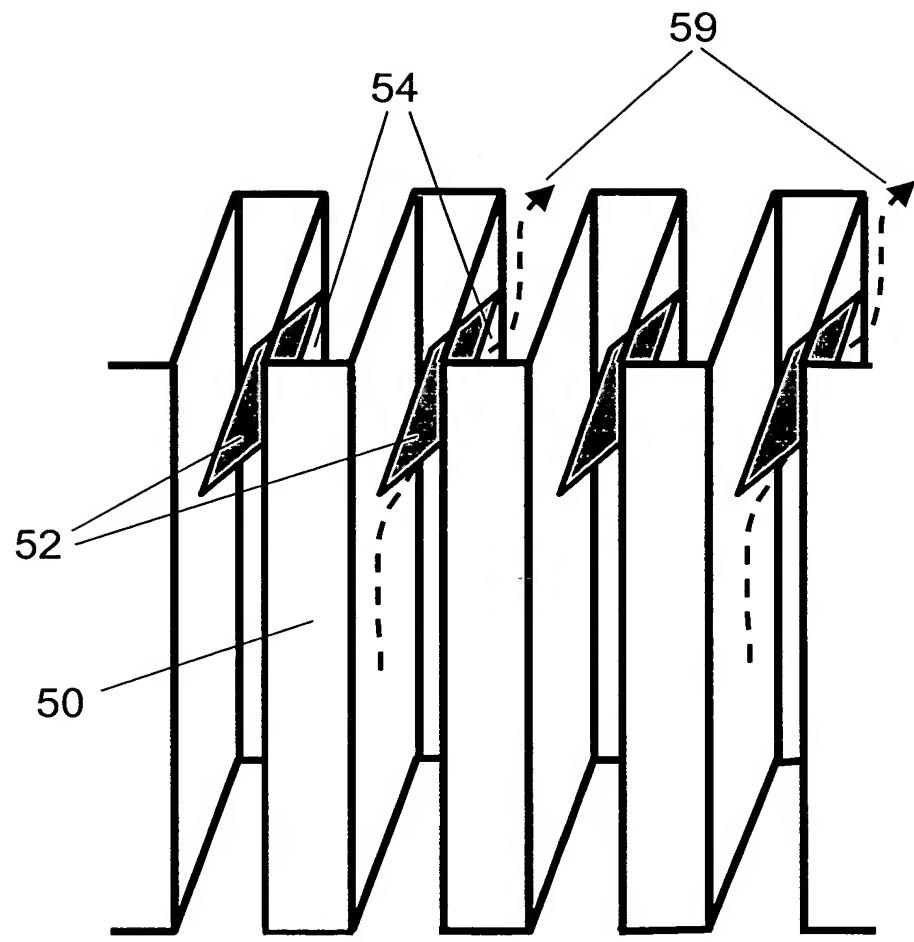


Fig. 5